

# Mild detergent compsn. - contg. mono:glyceride (ether) sulphate and aminoacid deriv., e.g. acyl:glutamate or wheat or soya protein hydrolysate

**Patent Number : DE4433071**

International patents classification : C11D-001/02 C11D-001/37 A01N-037/02 A01N-037/44 A01N-041/02 A61K-007/075 A61K-007/08 A61K-007/09 A61K-007/13 A61K-007/50 B01F-017/00 B01F-017/42 C11D-001/10 C11D-001/12 C11D-001/20 C11D-003/382 C14C-009/00 D06M-013/342 D06M-015/15

## • Abstract :

DE4433071 C Mild detergent mixt. comprising (a) monoglyceride (ether) sulphate of formula (I) in which R1CO = 6-22C linear or branched acyl residue, the sum of x+y+z = 0 or 1-30 and X = alkali(ne earth) metal, and (b) a mono acid derivs. chosen from (b1) acylglutamates of formula XOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH-COR<sub>2</sub>)-COOX (II) in which R<sub>2</sub>CO = linear or branched acyl residue with 6-22C and O and/or 1,2 or 3 double bonds and X = H, alkali(ne earth) metal, ammonium, alkylammonium, alkanol ammonium or glucammonium, (b2) wheat- and/or soya protein hydrolysates and/or (b3) protein fatty acid condensates based on wheat- or soya proteins and 12-18C fatty acids.

Pref. the detergent mixt. contains (a) and (b) in a wt. ratio 99:1 to 1:99. When used in washing agents, brighteners, cleaning agents and dishwashing agents, the detergent mixt. is formulated with known additives and assistants such as additional anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric surfactants, builders, salts, bleaches, bleach activators, optical brighteners, greying inhibitors, enzymes, etc. In shampoos, hair lotions and foam baths the detergent mixts. are formulated e.g. with other surfactants and emulsifiers, foam stabilizers, thickeners, preservatives, pearl gloss agents, dyes, film-forming materials, electrolytes, etc.

USE - As detergents in powdered and liq. washing agents, brighteners, washing up liqs., dishwashing agents, liq. cleaning and disinfecting agents, soap bars, shampoos, hair dyes, permanent waving compsns., bubble baths, textile and fibre assistants, leather dubbing agents, flotation assistants, etc.

ADVANTAGE - The combination of (I) and (II) exhibits reduced skin irritation, good detergent performance and improved foaming performance in hard water. (Dwg.0/0)

EP-781319 B Mild detergent mixt. comprising (a) monoglyceride (ether) sulphate of formula (I) in which R1CO = 6-22C linear or branched acyl residue, the sum of x+y+z = 0 or 1-30 and X = alkali(ne earth) metal, and (b) a mono acid derivs. chosen from (b1) acylglutamates of formula XOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH-COR<sub>2</sub>)-COOX (II) in which R<sub>2</sub>CO = linear or branched acyl residue with 6-22C and O and/or 1,2 or 3 double bonds and X = H, alkali(ne earth) metal, ammonium, alkylammonium, alkanol ammonium or glucammonium, (b2) wheat- and/or soya protein hydrolysates and/or (b3) protein fatty acid condensates based on wheat- or soya proteins and 12-18C fatty acids.

Pref. the detergent mixt. contains (a) and (b) in a wt. ratio 99:1 to 1:99. When used in washing agents, brighteners, cleaning agents and dishwashing agents, the detergent mixt. is formulated with known additives and assistants such as additional anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric surfactants, builders, salts, bleaches, bleach activators, optical brighteners, greying inhibitors, enzymes, etc. In shampoos, hair lotions and foam baths the detergent mixts. are formulated e.g. with other surfactants and emulsifiers, foam stabilizers, thickeners, preservatives, pearl gloss agents, dyes, film-forming materials, electrolytes, etc.

USE - As detergents in powdered and liq. washing agents, brighteners, washing up liqs., dishwashing agents, liq. cleaning and disinfecting agents, soap bars, shampoos, hair dyes, permanent waving compsns., bubble baths, textile and fibre assistants, leather dubbing agents, flotation assistants, etc.

ADVANTAGE - The combination of (I) and (II) exhibits reduced skin irritation, good detergent performance and improved foaming performance in hard water.

US5981450 A Mild detergent mixt. comprising (a) monoglyceride (ether) sulphate of formula (I) in which R1CO = 6-22C linear or branched acyl residue, the sum of x+y+z = 0 or 1-30 and X = alkali(ne earth) metal, and (b) a mono acid derivs. chosen from (b1) acylglutamates of formula XOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH-COR<sub>2</sub>)-COOX (II) in which R<sub>2</sub>CO = linear or branched acyl residue with 6-22C and O and/or 1,2 or 3 double bonds and X = H, alkali(ne earth) metal, ammonium, alkylammonium, alkanol ammonium or glucammonium, (b2) wheat- and/or soya protein hydrolysates and/or (b3) protein fatty acid condensates based on wheat- or soya proteins and 12-18C fatty acids.

Pref. the detergent mixt. contains (a) and (b) in a wt. ratio 99:1 to 1:99. When used in washing agents, brighteners, cleaning agents and dishwashing agents, the detergent mixt. is formulated with known additives and assistants such as additional anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric surfactants, builders, salts, bleaches, bleach activators, optical brighteners, greying inhibitors, enzymes, etc. In shampoos, hair lotions and foam baths the detergent mixts. are formulated e.g. with other surfactants and emulsifiers, foam stabilizers, thickeners, preservatives, pearl gloss agents, dyes, film-forming materials, electrolytes, etc.

USE - As detergents in powdered and liq. washing agents, brighteners, washing up liqs., dishwashing agents, liq. cleaning and disinfecting agents, soap bars, shampoos, hair dyes, permanent waving compsns., bubble baths, textile and fibre assistants, leather dubbing agents, flotation assistants, etc.

ADVANTAGE - The combination of (I) and (II) exhibits reduced skin irritation, good detergent performance and improved foaming performance in hard water.

## • Publication data :

Patent Family : DE4433071 C1 19951221 DW1996-04 C11D-001/37 \* AP: 1994DE-4433071 19940916

**WO9608551** A1 19960321 DW1996-18 C11D-001/37

Ger 30p AP: 1995WO-EP03505 19950907 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-781319 A1 19970702 DW1997-31 C11D-001/37 Ger FD:

Based on WO9608551 AP: 1995EP-0932001 19950907; 1995WO-EP03505 19950907 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

JP10506417 W 19980623 DW1998-35 C11D-001/37 20p FD:

Based on WO9608551 AP: 1995WO-EP03505 19950907; 1996JP-0509874 19950907

**US5981450** A 19991109 DW1999-54 C11D-001/02 FD:

Based on WO9608551 AP: 1995WO-EP03505 19950907; 1997US-0793999 19970317

EP-781319 B1 20000816 DW2000-40 C11D-001/37 Ger FD:

Based on WO9608551 AP: 1995EP-0932001 19950907; 1995WO-EP03505 19950907 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE59508648 G 20000921 DW2000-48 C11D-001/37 FD: Based

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : BEHLER A; FABRY B

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

on EP-781319; Based on WO9608551 AP: 1995DE-5008648  
 19950907; 1995EP-0932001 19950907; 1995WO-EP03505  
 19950907  
 ES2150583 T3 20001201 DW2001-05 C11D-001/37 FD: Based  
 on EP-781319 AP: 1995EP-0932001 19950907  
Priority n° : 1994DE-4433071 19940916  
Covered countries : 18  
Publications count : 8  
Cited patents : DE3637683; DE4410000; EP-417619;  
 FR1459789; FR1466141; FR1500775; FR-936632; GB1170092;  
 JP01288267; WO9114761; WO9221318 01Jnl.Ref

• Accession codes :  
Accession N° : 1996-031345 [04]  
Sec. Acc. n° CPI : C1996-010786

• Derwent codes :  
Manual code : CPI: A12-V04A A12-V04C  
 A12-W12A D08-B04 D11-A01F2 D11-  
 B01C D11-B01D D11-B02 D11-B03 E10-  
 A09A E10-B02D5  
Derwent Classes : A97 D21 D25 E19  
Compound Numbers : 9604-A2001-M  
 9604-A2002-M

• Update codes :  
Basic update code :1996-04  
Equiv. update code :1996-18; 1997-31;  
 1998-35; 1999-54; 2000-40; 2000-48; 2001-  
 05

Others :  
 Image Copyright Thomson Derwent

1996-031345 [04] 1996-010786

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GI  
Internationales  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF D.



WO 9608551A1

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11D 1/37, B01F 17/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/08551</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1996 (21.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/03505</b> (22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1995 (07.09.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 33 071.5 16. September 1994 (16.09.94) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Kecherchenbericht.	
(54) Title: <b>MILD DETERGENT MIXTURES</b> (54) Bezeichnung: <b>MILDE DETERGENSGEMISCHE</b> (57) Abstract <p>The invention concerns novel detergent mixtures having improved foaming ability and increased tolerance in terms of skin-care cosmetics and characterized in that they contain: (a) monoglyceride(ether)sulphates; and (b) amino acid derivatives, selected from the group comprising: (b1) acylglutamates; (b2) plant protein hydrolysates; and/or (b3) plant-based protein fatty acid condensates. The mixtures are suitable for preparing a plurality of surfactants.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden neue Detergensgemische mit verbessertem Schaumvermögen und gesteigerter hautkosmetischer Verträglichkeit vorgeschlagen, enthaltend (a) Monoglycerid(ether)sulfate und (b) Aminosäurederivate, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von (b1) Acylglutamat, (b2) pflanzlichen Proteinhydrolysaten und/oder (b3) Proteinfettsäurekondensaten auf pflanzlicher Basis. Die Gemische eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Mitteln.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Milde Detergensgemische

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Detergensgemische mit verbesserter hautkosmetischer Verträglichkeit, enthaltend Monoglycerid-(ether)sulfate und ausgewählte Aminosäurederivate, oberflächenaktive Mittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

### Stand der Technik

Monoglyceridsulfate stellen formal Anlagerungsprodukte von Schwefeltrioxid an die primäre Hydroxylgruppe eines Glycerin-monofettsäureesters dar. Technisch gesehen handelt es sich jedoch um komplexe Aniontensidgemische, die üblicherweise durch gleichzeitige Umesterung und Sulfatierung von Gemischen aus Triglyceriden und Glycerin sowie nachfolgender Neutralisation erhalten werden.

Monoglyceridsulfate zeichnen sich durch zufriedenstellende anwendungstechnische Eigenschaften und gute dermatologische Verträglichkeit aus. Übersichten zu Herstellung und Eigen-

...

schaften von Monoglyceridsulfaten sind beispielsweise von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960), R.Chamanial et al. in J.Oil.Technol.Ass.Ind. 41 (1972) und J.K.Jain in Indian J.Pharm.Sci. 41, 181 (1979) erschienen.

Aus der US 4554097 (Colgate-Palmolive) sind Detergensgemische bekannt, die neben Kokosmonoglyceridsulfaten Gelatin enthalten.

Für eine Reihe von Anwendungen ist das Schaumvermögen, insbesondere bei Härtebelastung, sowie die hautkosmetische Verträglichkeit der Monoglyceridsulfate sowie der dazu analogen Ethersulfate nicht voll befriedigend.

Die Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, einen Weg zu finden, Performance und Hautverträglichkeit von Monoglycerid(ether)sulfaten signifikant zu verbessern.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind milde Detergensgemische, enthaltend

(a) Monoglycerid(ether)sulfate der Formel (I),



...



in der  $R^1CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, und

(b) Aminosäurederivate, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

(b1) Acylglutamaten der Formel (II),



in der  $R^2CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht,

(b2) Pflanzlichen Proteinhydrolysaten und/oder

(b3) Proteinfettsäurekondensaten auf Basis von pflanzlichen Proteinen und Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Abmischungen von Monoglyceridsulfaten bzw. Monoglyceridethersulfaten und den genannten Aminosäurederivaten zu einer in synergistischer

...

Weise verbesserten hautkosmetischen Verträglichkeit bei gesteigertem Schaumvermögen führt.

#### Monoglyceride und Monoglyceridethersulfate

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure zusetzen [vgl. WO 92/09569, WO 92/09570, Henkel]. Die neutralisierten Stoffe können - falls gewünscht - einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern.

Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukten mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (I) eingesetzt, in der  $R^1CO$  für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

...

### Acylglutamate

Acylglutamate stellen bekannte anionische Tenside dar. Ihre Herstellung erfolgt beispielsweise durch Schotten-Baumann Acylierung von Glutaminsäure mit Fettsäuren, Fettsäureestern oder -chloriden. Verkaufsprodukte sind beispielsweise von der Hoechst AG, Frankfurt/DE oder der Ajinomoto Co. Inc., Tokyo/JP erhältlich. Eine Übersicht zu Herstellung und Eigenschaften der Acylglutamate findet sich von M. Takehara et al. in, J. Am. Oil. Chem. Soc., 49, 143 (1972).

Glutaminsäure stellt formal eines der Produkte dar, das man bei einer Totalhydrolyse von Proteinen erhalten würde. Tatsächlich führt die Hydrolyse von Proteinen jedoch zu Gemischen von Oligopeptiden, die noch im Mittel 5 bis 20 Aminosäureeinheiten aufweisen. Demzufolge stellen übliche Proteinfettsäurekondensate Acylierungsprodukte von Oligopeptiden dar. Acylglutamate unterscheiden sich von diesen Stoffen dadurch, daß sie gewissermaßen "Monomere" darstellen.

Typische Beispiele für geeignete Acylglutamate, die im Sinne der Erfindung in Betracht kommen, sind Aniontenside, die sich von Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wie beispielsweise C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>-Kokosfettsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und/oder Stearinsäure. Besonders bevorzugt sind Natrium-N-cocoyl- und Natrium-N-stearoyl-L-glutamat.

### Pflanzliche Proteinhydrolysate

Pflanzliche Proteinhydrolysate stellen Abbauprodukte beispielsweise von Erbsen-, Kartoffel-, Reis-, Mandel- und vorzugsweise Soja- oder Weizenproteinen dar, die durch saure, alkalische und/ oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3500 aufweisen. Ob schon Proteinhydrolysate in Ermangelung eines hydrophoben Restes keine Tenside im klassischen Sinne darstellen, finden sie wegen ihrer dispergierenden Eigenschaften vielfach Verwendung zur Formulierung oberflächenaktiver Mittel. Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Proteinhydrolysaten sind beispielsweise von G.Schuster und A.Domsch in Seifen Öle Fette Wachse, 108, 177 (1982) bzw. Cosm.Toil. 99, 63 (1984), von H.W.Steisslinger in Parf.Kosm. 72, 556 (1991) und F.Aurich et al. in Tens.Surf.Det. 29, 389 (1992) erschienen.

### Proteinfettsäurekondensate

Proteinfettsäurekondensate stellen bekannte Stoffe dar, zu deren Herstellung man vorzugsweise von den oben genannten pflanzlichen Proteinhydrolysaten ausgeht, die einer Schotten-Baumann-Acylierung vorzugsweise unter Einsatz von Fettsäurechloriden unterworfen werden. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von M.Naudet in Bull.Soc.Chim.Fr., 358 (1950), G.Schuster et al. in Parf.Kosm. 45, 337 (1964) und O.J.Muscio et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 59, 217 (1982) erschienen.

...

Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Proteinhydrolysate stellen formal Acylierungsprodukte von vorzugsweise Weizen- bzw. Sojaproteinhydrolysaten mit aliphatischen Fettsäuren der Formel (III) dar,



in der  $R^3CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Wie schon beschrieben, wird der Fettacylrest jedoch nicht über die Fettsäuren, sondern über die Fettsäurechloride in die Kondensate eingeführt. Wenn also im folgenden ausgeführt wird, von welchen Fettsäuren sich die Proteinfettsäurekondensate ableiten können, dann ist damit die Lehre zum technischen Handeln verknüpft, zu ihrer Herstellung die entsprechenden Fettsäurechloride einzusetzen.

Beispiele für Fettsäuren, von denen sich die Proteinfettsäurekondensate formal ableiten können, sind: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die beispielsweise durch Druckspaltung von Fetten und Ölen oder Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhältlich sind.

Die Proteinfettsäurekondensate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalze, vorzugsweise als Natrium-,

...

Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von Proteinfettsäurekondensaten auf Basis von Weizen- und/oder Sojaprotein bzw. deren Hydrolysaten und Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Weiterhin bevorzugt sind hochacylierte Proteinfettsäurekondensate mit einem Gesamtstickstoffgehalt im Bereich von 1,8 bis 4,1 und vorzugsweise 2,5 bis 3,5.

### Tenside

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische können weitere anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Alkyloligoglucosidsulfate und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw.

...

Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside und Fettsäure-N-alkylglucamide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze.

Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S.54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S.123-217 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische können die oben genannten zusätzlichen Tenside in Anteilen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffanteil der Gemische - enthalten.



### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische zeichnen sich durch ein besonders vorteilhaftes Schaumvermögen und eine in synergistischer Weise verbesserte hautkosmetische Verträglichkeit aus, Eigenschaften, die bei der Entwicklung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Mitteln von Bedeutung ist:

Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen daher oberflächenaktive Mittel, die einen Gehalt dieser Detergensgemische aufweisen und die im folgenden näher definiert werden:

- o Pulverförmige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Flüssige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 70 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Flüssige Feinwaschmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Avivagemittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Handgeschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

...



- o Klarspüler, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Flüssige Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Stückseifen vom Kombibar-Typ, enthaltend 1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Syndetseifen, enthaltend 1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Haarshampoos, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Haarspülungen, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Haarfärbemittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- o Haarwellmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Schaumbäder, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Textil- und Faserhilfsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Lederfettungsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Flotationshilfsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
- o Hilfsmittel für die Feststoffentwässerung, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemittel auf Basis der erfindungsgemäßen Detergensgemische können - neben den bereits genannten Tensiden - als weitere Hilfs- und Zu-

...

satzstoffe beispielsweise Builder, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler und Enzyme enthalten.

Übliche Builder sind Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe), Phosphate, Phosphonate, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriacetat, Citronensäure und/oder Polycarboxylate.

Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilicat (Wasserglas) in Betracht. Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, TAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, langkettige Seifen, Silicone, Mischether, Lipasen und Proteasen zu nennen.

Haarshampoos, Haarlotionen oder Schaumbäder können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe - neben den bereits genannten Tensiden - Emulgatoren wie etwa alkoxylierte Fettalkohole oder Sorbitanester enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und

...

Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentadiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische eignen sich zur Herstellung von flüssigen oder festen oberflächenaktiven Mitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 99 und vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel - enthalten sein können.

## Beispiele

### I. Eingesetzte Tenside

- A1) C<sub>12/18</sub>-Kokosmonoglyceridsulfat-Natriumsalz
- B1) N-Laurylglutamat-Natriumsalz
- B2) Weizenproteinhydrolysat mit durchschnittlich 7 Peptid-einheiten
- B3) Weizenprotein-Kokosfettsäurekondensat-Kaliumsalz

### II. Anwendungstechnische Ergebnisse

Das Schaumvermögen wurde nach der DIN-Methode 53 902, Teil 2 (Ross-Miles-Test) durchgeführt. Eingesetzt wurden 1 Gew.-%ige Tensidlösungen in Wasser von 16°d; die Temperatur betrug 20°C. Bestimmt wurden Basisschaum und Schaumvolumen nach 5 min.

Die Bestimmung des Reizpotentials erfolgte gemäß der OECD-Methode No.404 und der EEC Directive 84/449 EEC, Pt.B.4. Die angegebenen Reizsummenscores wurden aus den nach 24, 48 und 72 Stunden erhaltenen Reizscores gebildet. Dabei wurde der im Vergleichsversuch V1 ermittelte Reizsummenscore für ein 100 %iges C<sub>12/18</sub>-Kokosfettsäuremonoglyceridsulfat-Natriumsalz zu 100 % gesetzt und die in den übrigen Versuchen erhaltenen Reizsummenscores zu diesem ins Verhältnis gesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Prozentangaben als Gew.-%).

...

Tabelle 1

## Schaumvermögen und Reizpotential

Bsp.	[A1]	B	[B]	Schaumhöhe [ml]		Reizsummen <u>score</u> %-rel
				sofort	nach 5 min	
1	50	B1	50	560	430	52
2	70	B1	30	590	450	55
3	70	B2	30	490	320	45
4	70	B3	30	570	420	57
V1	100	-	-	500	300	100
V2	0	B1	100	450	310	65
V3	0	B2	100	50	0	55
V4	0	B3	100	400	250	70

Patentansprüche

## 1. Milde Detergensgemische, enthaltend

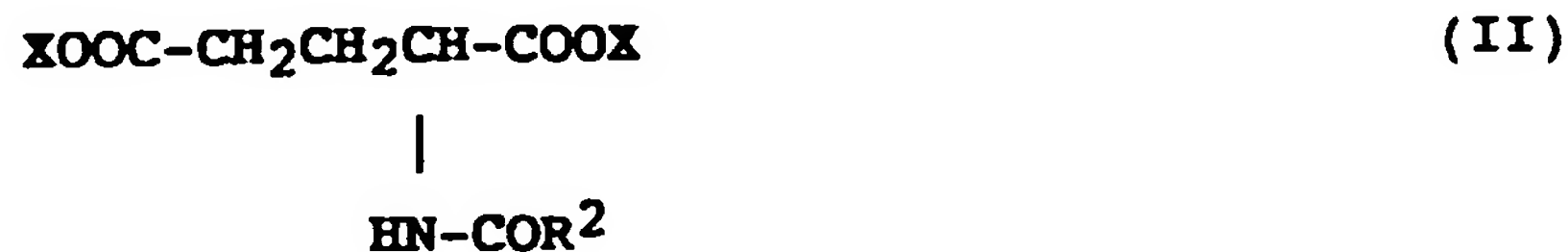
## (a) Monoglycerid(ether)sulfate der Formel (I),



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $x$ ,  $y$  und  $z$  in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und  $\text{X}$  für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, und

## (b) Aminosäurederivate, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

## (b1) Acylglutamaten der Formel (II),



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/ oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und  $\text{X}$  für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder

...



Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht,

(b2) Pflanzlichen Proteinhydrolysaten und/oder

(b3) Proteinfettsäurekondensaten auf Basis von pflanzlichen Proteinen und Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

2. Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Monoglycerid(ether)sulfate und die Aminosäurederivate im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 enthalten.
3. Pulverförmige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
4. Flüssige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 70 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
5. Flüssige Feinwaschmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
6. Handgeschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

7. Klarspüler, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
8. Flüssige Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
9. Stückseifen vom Kombibar-Typ, enthaltend 1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
10. Syndetseifen, enthaltend 1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
11. Haarshampoos, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
12. Haarspülungen, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
13. Haarfärbemittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

14. Haarwellmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
15. Schaumbäder, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
16. Textil- und Faserhilfsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
17. Lederfettungsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
18. Flotationshilfsmittel, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
19. Hilfsmittel für die Feststoffentwässerung, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - der Detergensgemische nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03505A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D1/37 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C11D B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,1 170 092 (STIFTUNG ASSL AEGROTI SALUS SUPREMA LEX) 12 November 1969 see the whole document ---	1,2,4-8, 15
Y	FR,A,1 459 789 (LASERSON ET AL.) 10 February 1967 see the whole document ---	1,2,8-10
P,Y	DE,C,44 10 000 (HENKEL) 2 March 1995 see the whole document ---	1,2,8-10
Y	EP,A,0 417 619 (HOECHST) 20 March 1991 see the whole document ---	1,2,8-10
Y	FR,A,1 500 775 (LASERSON ET AL.) 25 January 1968 see the whole document ---	1,2,9,10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1995

Date of mailing of the international search report

22-12-1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 95/03505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,936 632 (HEITZMANN) 5 August 1948 see the whole document ---	1,2,9,10
X	DATABASE WPI Week 9001 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-004588 & JP,A,01 288 267 (TOKUYAMA SODA KK) , 20 November 1989 see abstract ---	1,18
A	DE,A,36 37 683 (LION CORP.) 7 May 1987 see the whole document ---	1-19
A	FR,A,1 466 141 (MORELLE) 3 April 1967 see the whole document ---	1,9,10
A	WO,A,92 21318 (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 10 December 1992 see the whole document ---	1-19
A	WO,A,91 14761 (HENKEL) 3 October 1991 see the whole document -----	1-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB-A-1170092	12-11-69	BE-A-	686534	15-02-67
		CH-A-	494572	15-08-70
		DE-A-	1617202	16-03-72
		FR-A-	1507197	08-03-68
		NL-A-	6613622	02-01-68
		OA-A-	2276	05-05-70
-----				
FR-A-1459789	10-02-67	NONE		
-----				
DE-C-4410000	02-03-95	WO-A-	9525437	28-09-95
-----				
EP-A-417619	20-03-91	DE-A-	3929740	14-03-91
		CA-A-	2024782	08-03-91
		JP-A-	3130300	04-06-91
		US-A-	5071960	10-12-91
-----				
FR-A-1500775	25-01-68	NONE		
-----				
FR-A-936632	05-08-48	NONE		
-----				
DE-A-3637683	07-05-87	JP-B-	6039592	25-05-94
		JP-A-	62109897	21-05-87
		US-A-	4749515	07-06-88
-----				
FR-A-1466141	03-04-67	NONE		
-----				
WO-A-9221318	10-12-92	FR-A-	2676922	04-12-92
		AT-T-	115851	15-01-95
		CA-A-	2110593	10-12-92
		DE-D-	69200959	02-02-95
		DE-T-	69200959	11-05-95
		EP-A-	0586501	16-03-94
		ES-T-	2065780	16-02-95
		JP-T-	7502010	02-03-95
		US-A-	5458881	17-10-95
-----				
WO-A-9114761	03-10-91	DE-A-	4009616	02-10-91
		AT-T-	116355	15-01-95
		DE-D-	59104081	09-02-95
		EP-A-	0521965	13-01-93

### Information on patent family members

**PCT/EP 95/03505**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9114761		ES-T- 2066431 US-A- 5286406	01-03-95 15-02-94
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/03505

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D1/37 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,1 170 092 (STIFTUNG ASSL AEGROTI SALUS SUPREMA LEX) 12.November 1969 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4-8, 15
Y	FR,A,1 459 789 (LASERSON ET AL.) 10.Februar 1967 siehe das ganze Dokument ---	1,2,8-10
P,Y	DE,C,44 10 000 (HENKEL) 2.März 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,2,8-10
Y	EP,A,0 417 619 (HOECHST) 20.März 1991 siehe das ganze Dokument ---	1,2,8-10
Y	FR,A,1 500 775 (LASERSON ET AL.) 25.Januar 1968 siehe das ganze Dokument ---	1,2,9,10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14.Dezember 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22-12-1995

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR,A,936 632 (HEITZMANN) 5.August 1948 siehe das ganze Dokument ---	1,2,9,10
X	DATABASE WPI Week 9001 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-004588 & JP,A,01 288 267 (TOKUYAMA SODA KK) , 20.November 1989 siehe Zusammenfassung ---	1,18
A	DE,A,36 37 683 (LION CORP.) 7.Mai 1987 siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	FR,A,1 466 141 (MORELLE) 3.April 1967 siehe das ganze Dokument ---	1,9,10
A	WO,A,92 21318 (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 10.Dezember 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	WO,A,91 14761 (HENKEL) 3.Oktober 1991 siehe das ganze Dokument -----	1-19

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

I. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-1170092	12-11-69	BE-A- 686534	15-02-67
		CH-A- 494572	15-08-70
		DE-A- 1617202	16-03-72
		FR-A- 1507197	08-03-68
		NL-A- 6613622	02-01-68
		OA-A- 2276	05-05-70
-----			
FR-A-1459789	10-02-67	KEINE	
-----			
DE-C-4410000	02-03-95	WO-A- 9525437	28-09-95
-----			
EP-A-417619	20-03-91	DE-A- 3929740	14-03-91
		CA-A- 2024782	08-03-91
		JP-A- 3130300	04-06-91
		US-A- 5071960	10-12-91
-----			
FR-A-1500775	25-01-68	KEINE	
-----			
FR-A-936632	05-08-48	KEINE	
-----			
DE-A-3637683	07-05-87	JP-B- 6039592	25-05-94
		JP-A- 62109897	21-05-87
		US-A- 4749515	07-06-88
-----			
FR-A-1466141	03-04-67	KEINE	
-----			
WO-A-9221318	10-12-92	FR-A- 2676922	04-12-92
		AT-T- 115851	15-01-95
		CA-A- 2110593	10-12-92
		DE-D- 69200959	02-02-95
		DE-T- 69200959	11-05-95
		EP-A- 0586501	16-03-94
		ES-T- 2065780	16-02-95
		JP-T- 7502010	02-03-95
		US-A- 5458881	17-10-95
-----			
WO-A-9114761	03-10-91	DE-A- 4009616	02-10-91
		AT-T- 116355	15-01-95
		DE-D- 59104081	09-02-95
		EP-A- 0521965	13-01-93

Angaben zu Veröffentl. in den, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 95/03505

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**